

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-31724

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月 9 日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 片内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| B 2 9 C 33/04            |       | 8927-4F |     |        |
|                          | 33/76 | 8927-4F |     |        |
|                          | 35/04 | 9156-4F |     |        |
| B 2 9 D 30/00            |       | 8824-4F |     |        |
| // B 2 9 K 21:00         |       |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁) 最終頁に続く

|          |                     |         |   |
|----------|---------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-213237         | (71)出願人 | 000005278<br>株式会社ブリヂストン<br>東京都中央区京橋 1 丁目10番 1 号 |
| (22)出願日  | 平成 3 年(1991) 7 月31日 | (72)発明者 | 橋本 隆次<br>東京都小平市小川西町 4 - 7 - 13-502              |
|          |                     | (72)発明者 | 三編 久美<br>東京都東久留米市滝山 3 - 9 - 2                   |
|          |                     | (74)代理人 | 弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)                               |

(54)【発明の名称】 ゴム製品の成型加硫方法

(57)【要約】

【目的】機械的性状、耐熱水性等の物理的性質及び化学的性質に優れ、良好な耐久性と離型性を有する加硫ブラダーを使用して、作業性が良好で、かつ成型不良品の発生の無いタイヤ等のゴム製品の成型加硫方法を提供する。

【構成】加硫ブラダーを使用してゴム製品を成型加硫するに当り、前記加硫ブラダーが、複数の層よりなる多層構造として形成され、(A)その最内側に有機ゴムを主成分とするゴム組成物よりなる層を有し、(B)最外側にゴム製品との剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物よりなる層を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加硫ブラダーを使用してゴム製品を成型加硫するに当り、前記加硫ブラダーが、複数の層よりなる多層構造として形成され、(A)その最内側に有機ゴムを主成分とするゴム組成物よりなる層を有し、(B)最外側にゴム製品との剥離能力が0.5kg/cm以下のゴム組成物よりなる層を有することを特徴とするゴム製品の成型加硫方法。

【請求項2】 前記加硫ブラダーの最内側に配置された有機ゴムを主成分とするゴム組成物層の厚さが、0.02mm以上であることを特徴とする請求項1に記載のゴム製品の成型加硫方法。

【請求項3】 前記加硫ブラダーの多層構造全体の平均厚さが、2.0mm以上であることを特徴とする請求項1に記載のゴム製品の成型加硫方法。

【請求項4】 前記加硫ブラダーの最内側のゴム組成物層に使用する有機ゴムが、ブチルゴムであることを特徴とする請求項1に記載のゴム製品の成型加硫方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴム製品、特にタイヤなどの成型加硫に適する、改良された加硫ブラダーを用いる成型加硫方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、空気入りタイヤは、成型プレスの中で未成型のタイヤの内側に配置した加硫ブラダーにより未成型のタイヤを金型に向け外方に押圧して、未成型のタイヤを金型表面に対してプレスし成型硬化させることにより、製造されている。この方法により未成型タイヤは、タイヤトレッドパターンおよび側壁の構造を決定する外部金型に対して成型加硫される。

【0003】このようなタイヤ等のゴム製品の成型加硫に用いる加硫用ブラダーの組成物としては、従来、有機ゴム特にブチルゴムが用いられて来た。しかしながら、有機ゴムよりなる加硫ブラダーは、タイヤ内面との離型性・潤滑性が悪く、加硫ブラダーの出し入れの際に加硫ブラダーが曲がる傾向があり、金型によるタイヤの成型において不良品が発生する問題があった。また、加硫ブラダーの表面が摩耗して粗面となり、ブラダー表面がタイヤ硬化後及びタイヤ硬化サイクルの加硫ブラダー収縮過程で加硫ブラダーがタイヤ内面に粘着する問題があった。更に気泡が加硫ブラダーとタイヤ表面との間に閉じ込められるため、熱移動が不十分となり、タイヤ加硫欠陥を助長する問題があった。

【0004】加硫ブラダーを使用してタイヤの加硫成形を行う際には、上述の問題を解決してタイヤ内面との離型性、潤滑性を良好なものとするために、シリコーンエマルジョン等からなる離型剤が、従来必要とされていた。しかしながら、タイヤ内面に離型剤を塗布することは、製造工程の面から工数の増加、中間在庫の増大等の

不利な点があるばかりでなく、この離型剤がタイヤ成型加硫時において悪影響を及ぼし、不良品発生の原因となることもしばしばあった。

【0005】このような問題を解決する方法として従来、離型性潤滑剤を改質する方法(日本特開昭第57-111393号、日本特開昭第57-111394号、日本特開昭第57-119992号、日本特開昭第61-175009号、日本特開昭第62-275711号、日本特開昭第63-147610号)、加硫ブラダーの有機ゴム表面を硬化シリコーン膜により改質する方法(日本特開昭第59-106948号、日本特開昭第61-215015号、日本特開昭第61-100417号)、タイヤ加硫用ブラダーのゴム組成物として有機ゴムとポリオルガノシロキサンを含むゴム混合組成物を用いる方法(日本特開昭第61-72505号、日本特願昭第61-271734号、日本特開昭第61-175009号、日本特開昭第63-125311号、日本特開昭第61-195810号、日本特開昭第61-100416号)、シリコーンゴム組成物を単独で用いる方法等が提案されてきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上に列挙した方法等により改良した加硫ブラダーの使用では、下に説明するように、業界の要望を十分に満足したタイヤの成型加硫方法を提供することができなかった。例えば、上述の離型性潤滑剤を改質する方法では十分な離型効果を得ることができず、また上述の有機ゴム表面をシリコーン膜により改質する方法ではブラダー表面とタイヤ内面との離型性は改良され、離型剤を用いることなくタイヤを加硫できる反面、ブラダーの表面の耐久性が極端に悪くなり、実用的ではないという問題を有していた。同様に上記シリコーンゴム組成物による方法においても離型剤を用いることなくタイヤを成型できる反面、シリコーンゴムの欠点である耐加水分解性の低さからブラダーとしての寿命が極端に低いという問題を有していた。更に、上記有機ゴムとポリオルガノシロキサンを含むゴム混合組成物による方法では有機ゴムの混合によりシリコーンゴムの欠点である耐加水分解性、力学的性質を補うことができる反面、ブラダーの離型性とブラダー寿命の両立が困難であるという問題を有しており、実用性に乏しいものであった。上述のような加硫ブラダーを使用した従来のタイヤの成型加硫方法の問題点に鑑み、本発明の目的は、機械的性状、耐熱水性等の物理的性質及び化学的性質に優れ、良好な耐久性と離型性を有する加硫ブラダーを使用して、離型剤を使用することなくタイヤ等のゴム製品の成型加硫が行える、作業性が良好でかつ成型不良品の発生が無いタイヤの成型加硫方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、本発明に係る次の特徴を有するゴム製品の成型加硫方法により達成された。その特徴とは、加硫ブラダーを使用してゴ

ム製品を成型加硫するに当り、前記加硫ブラダーが、複数の層よりなる多層構造として形成され、(A)その最内側に有機ゴムを主成分とするゴム組成物よりなる層を有し、(B)最外側にゴム製品との剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物よりなる層を有することである。ここで、最内側とは、外方から金型、タイヤ等のゴム製品、加硫ブラダーの順に配置されている成型プレスのおかげで、ゴム製品から見て最も遠い加硫ブラダーの層を意味し、最外側とはゴム製品に最も近い加硫ブラダーの層を意味する。

【0008】本発明に使用する加硫ブラダーの多層構造全体の平均厚さは、少なくとも2.0mm以上であることが必要であり、好ましくは2.5mmから50mm、さらに好ましくは3.0mmから45mmである。該加硫ブラダーの平均厚さが、2.0mm未満であると、ゴム製品加硫成型時にゴム製品を充分にかつ均一に加硫することができないからである。本発明に用いられる加硫ブラダーの最内側に配置される有機ゴムを主成分とするゴム組成物層の厚さは、少なくとも0.02mm以上であることが必要であり、好ましくは0.05mm以上、さらに好ましくは0.1mm以上である。該最内層の有機ゴム層が、0.02mm以下であると、加硫ブラダーは、使用時の寿命が著しく短くなり、かつゴム組成物層の機械的強度が不足し、容易に破壊するからである。

【0009】本発明において使用する加硫ブラダーの最内層に配置されるゴム組成物層の主成分として用いる有機ゴムとしては、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム等の飽和系のゴム、及び天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等のジエン系のゴムを用いることができる。好ましくは飽和系のゴムであり、特にブチルゴムが好ましい。それは、高温時の力学物性が良好で、耐熱性、耐熱老化性に優れているためである。

【0010】最内層のゴム組成物層を構成する上述の有機ゴム組成物には、以下に述べる補強材及びその他の添加剤を添加することができる。例えば、該有機ゴム組成物には加硫ブラダーとして使用に耐え得るだけの力学的物性を付与するために補強剤を添加することができる。該補強剤としてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、無水ケイ酸、含水ケイ酸、合成ケイ酸、活性炭炭酸カルシウム、タルク、アルミナ等の無機補強剤およびハイスチレン樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラニン樹脂、石油樹脂等の有機補強剤の中から選択したものをを用いる。特にカーボンブラックが望ましい。該有機ゴム組成物には上記補強剤に加えて一般に用いられている老化防止剤、耐熱性向上剤、加硫剤、加硫促進剤等のゴム用薬品を目的に応じ全て添加することができる。

【0011】本発明に用いる加硫ブラダーの最外側に配置されるゴム組成物層には、ゴム製品との剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物を用いることが必要である。それは、ゴム製品との剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物を使用すると、離型性に優れ、ゴム製品内面への離型剤塗布が不要となるからである。好ましくは剥離応力が0.2kg/cm以下、さらに好ましくは0.1kg/cm以下のゴム組成物を用いる。この様なゴム組成物としてはシリコンゴム組成物、シリコンと有機ゴムの混合ゴム組成物、フッ素ゴム組成物、フッ素ゴムと有機ゴムの混合ゴム組成物の中から選んだ少なくとも1種以上の組成物を使用する。特に経済性の観点からシリコンゴム組成物またはシリコンと有機ゴムの混合ゴム組成物の使用が好ましい。

【0012】本発明の加硫ブラダーを構成する最外層のゴム組成物に用いられるべきシリコンと有機ゴム混合ゴム組成物としては本発明者らが日本特開昭第61-72505号、日本特願昭第61-271734号、日本特開昭第61-175009号、日本特開昭第63-125311号、日本特開昭第61-195810号、及び日本特開昭第61-100416号に提案してきたゴム組成物を全て用いることができる。本発明に使用する加硫ブラダーの最外層のゴム組成物に用いることのできるシリコンゴム組成物として、ジメチルシリコン重合体、メチルフェニルシリコン重合体、メチルビニルシリコン重合体、メチルフェニルビニルシリコン重合体等の中より選択した少なくとも一種以上のものを用いる。

【0013】最外層のゴム組成物、例えば該シリコンゴム組成物には加硫ブラダーとして使用に耐え得るだけの力学的物性を付与するために補強剤を添加することができる。該補強剤としてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、無水ケイ酸、含水ケイ酸、合成ケイ酸、活性炭炭酸カルシウム、タルク、アルミナ等の無機補強剤およびハイスチレン樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラニン樹脂、石油樹脂等の有機補強剤の中から選択したものをを用いる。特にホワイトカーボン、無水ケイ酸、含水ケイ酸、合成ケイ酸等のシリカ系補強剤の使用が好ましい。最外層のゴム組成物には、例えば該シリコンゴム組成物には上記補強剤に加えて一般に用いられている老化防止剤、耐熱性向上剤、加硫剤、加硫促進剤等のシリコンゴム用薬品を目的に応じ全て添加することができる。

【0014】

【作用】本発明において、(A)有機ゴムを主成分とするゴム組成物層と(B)ゴム製品との剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物層とを組み合わせた加硫ブラダーを使用することにより、剥離応力の小さいゴム組成物、例えばシリコン組成物の優れた離型性を生かしつつ、有機ゴムを主成分とするゴム組成物層による蒸気遮断によってシリコン組成物の欠点である蒸気による劣化を防

止し、加硫ブラダーの耐久性を向上させることができる。従って、このような加硫ブラダーを用いる本発明の方法によれば、成型不良品の発生率が著しく低減され、効率よくゴム製品の成型加硫を行うことができる。

#### 【0015】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明する。

#### 実施例1

表1に示すゴム組成物を使用して内層と外層との2層からなる多層構造の加硫ブラダー（実施例品1）を作製した。即ち、表1の配合1に示す成分及び成分比の配合であって、同じく配合1に示す機械的物性及び耐熱水性を有するゴム組成物を加硫ブラダーの内層に、同じく同様に表1の配合2に示されたゴム組成物を加硫ブラダーの外層にそれぞれ使用して、加硫ブラダーを表2の示す層厚さに従って内層0.1 mm外層4.5 mmに成形加工し実施例1で使用する加硫ブラダー（実施例品1）を作製した。\*

#### 10 実施例2

実施例品1の加硫ブラダーの内層の厚さを1.0 mmにしたこと以外は実施例品1と同様にして加硫ブラダー（実施例品2）を作製した。得た実施例品2を使用して実施例1と同様にしてタイヤの成型加硫を行い、同じく評価結果を表2に記載した。

#### 【0016】

#### 【表1】

表 1

| 重量部                               | 配 合 1 | 配 合 2 |
|-----------------------------------|-------|-------|
| ブチルゴム <sup>(1)</sup>              | 100   |       |
| クロロプレンゴム <sup>(1)</sup>           | 5     |       |
| シリコンゴム <sup>(3)</sup>             |       | 100   |
| カーボンブラック <sup>(4)</sup>           | 40    |       |
| 酸化亜鉛                              | 5     |       |
| ステアリン酸                            | 3     |       |
| タッキロール201 <sup>(5)</sup>          | 5     |       |
| ペルオキシド架橋剤 <sup>(4)</sup>          |       | 0.3   |
| アロマオイル                            | 5     |       |
| 初期物性                              |       |       |
| 引張強さ(Tb)<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 138   | 85    |
| 破断伸び(Bb)<br>(%)                   | 800   | 630   |
| 硬さ (Hd)                           | 52    | 50    |
| 耐熱水性 (100℃熱水)                     |       |       |
| Tb変化率 (%)                         | -2    | -43   |
| Bb変化率 (%)                         | -10   | -32   |
| Hd変化率 (%)                         | -6    | -12   |

(1) JSR Butyl268

(2) 昭和ネオプレン ネオプレンW

(3) 東芝シリコン TSE260-5U

(4) 東芝カーボン 600A

(5) 住友化学工業 アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂

(6) 東芝シリコン TC-8

表 2

|                                | 実施例1             | 実施例2             | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|
| 配 合                            | 内層 配合1<br>外層 配合2 | 内層 配合1<br>外層 配合2 | 配合1  | 配合2  |
| 平均厚さ<br>(mm)                   | 内層 0.1<br>外層 4.5 | 内層 1.0<br>外層 4.5 | 4.5  | 4.5  |
| 離 型 性                          | ○                | ○                | ×    | ○    |
| 耐 久 性 <sup>1)</sup><br>(Index) | 85               | 98               | 100  | 10   |
| 剥離応力 <sup>2)</sup>             | 0                | 0                | 8.7  | 0    |

$$1) \frac{\text{テスト品の加硫回数}}{\text{比較例品1の加硫回数}} \times 100$$

2) 長さ15cm幅1cmの短冊状の試験片を使用し、JIS K 6301-1975 はく離試験に準拠して測定した。

#### 【0018】比較例1

表1の配合1に示す成分及び成分比の配合であって、同じく配合1に示す機械的物性及び耐熱水性を有するゴム組成物を使用して厚さ4.5mmの加硫ブラダー（比較例品1）を作製した。従って、比較例品1は、タイヤインナライナーゴムとの剥離応力が0.5kg/cm以下のゴム組成物層からなる外層を備えた多層構造として形成されてはいない。得た比較例品1を使用して実施例1と同様にして

#### 比較例2

表1の配合2に示す成分及び成分比の配合であって、同じく配合2に示す機械的物性及び耐熱水性を有するゴム組成物を使用して厚さ4.5mmの加硫ブラダー（比較例品2）を作製した。従って、比較例品2は、有機ゴムを主成分とするゴム組成物からなる内層を備えた多層構造として形成されてはいない。得た比較例品2を使用して実施例1と同様にしてタイヤの成型加硫を行い、その評価結果を表2に示した。

【0019】実施例品1及び2は、比較例品1に比べて良好な離型性と遜色の無い耐久性を有している。一方、比較例品2は、離型性は良好であるが耐久性が比較例品\*

\* 1に比べて遙かに劣り実用とならない。比較例品2は、単にシリコンゴム組成物を使用した加硫ブラダーは耐久性の点で実用とならないことを示している。

#### 【0020】

【発明の効果】以上記述したように、本発明のゴム製品の成型加硫方法は、複数の層よりなる多層構造として形成され、最内側に有機ゴムを主成分とするゴム組成物より形成された蒸気を遮断する層を配し、最外側に離型性の高い層を配した、離型性と耐久性とを同時に確保した加硫ブラダーを使用している。本発明に用いられるタイヤ加硫用ブラダーは、上述の構成により離型性に優れた機械的強度、耐熱性、耐飽和水蒸気性、耐久性にも極めて優れるので、本発明に係るタイヤの成型加硫方法は、

(1) 離型剤を用いることなくゴム製品の成型加硫が可能である

(2) このため成型不良品がほとんど発生せず歩留まりが顕著に向上する

(3) 加硫ブラダーの寿命が長い

等の効果を奏し、それにより低コストで効率よくタイヤ等のゴム製品の成型加硫を実施することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 2 9 K 83:00

105:24

B 2 9 L 30:00

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

**DERWENT-ACC-NO:** 1993-088243

**DERWENT-WEEK:** 199311

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Moulding and vulcanisation of  
rubber prod. e.g. tyres contg a  
vulcanising bladder with an  
innermost butyl rubber layer and  
an outer layer including e.g. a  
silicone rubber, etc.

**INVENTOR:** HASHIMOTO T; MISHIMA H

**PATENT-ASSIGNEE:** BRIDGESTONE CORP[BRID]

**PRIORITY-DATA:** 1991JP-213237 (July 31, 1991)

**PATENT-FAMILY:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>PUB-DATE</b>  | <b>LANGUAGE</b> |
|---------------|------------------|-----------------|
| JP 05031724 A | February 9, 1993 | JA              |

**APPLICATION-DATA:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>APPL-DESCRIPTOR</b> | <b>APPL-NO</b>    | <b>APPL-<br/>DATE</b> |
|---------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| JP 05031724A  | N/A                    | 1991JP-<br>213237 | July<br>31,<br>1991   |

**INT-CL-CURRENT:**

| <b>TYPE</b> | <b>IPC DATE</b>     |
|-------------|---------------------|
| CIPP        | B29C33/04 20060101  |
| CIPS        | B29C33/76 20060101  |
| CIPS        | B29C35/04 20060101  |
| CIPS        | B29D30/00 20060101  |
| CIPN        | B29K105/24 20060101 |
| CIPN        | B29K21/00 20060101  |
| CIPN        | B29K83/00 20060101  |
| CIPN        | B29L30/00 20060101  |

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 05031724 A**BASIC-ABSTRACT:**

In the moulding and vulcanisation of a rubber prod., using vulcanising bladder, the bladder has a multilayer structure. The innermost layer is produced from a compsn. contg., as a major ingredient, an organic rubber. The outermost layer is produced from a rubber compsn. which has a release stress for the rubber prod. below 0.5 kg/cm.

The thickness of the innermost layer is above 0.02mm. The organic rubber is a butyl rubber.

USE/ADVANTAGE - For tyres. The innermost layer has high steam impermeability. The bladder has excellent mechanical strength, heat resistance, steam durability, etc., and a long service life. Releasing agents are unnecessary



**TITLE-TERMS:** MOULD VULCANISATION RUBBER PRODUCT  
TYRE CONTAIN BLADDER INNER BUTYL  
LAYER OUTER SILICONE

**DERWENT-CLASS:** A35 A95

**CPI-CODES:** A11-C02A1; A11-C02D; A12-T01;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0009 0229 0231 0264 1102 2020  
2198 2344 2362 2493 2545 2600  
2629 2654 2669 2726 2751 2826  
2843 3171 3253 3255 3256

**Multipunch Codes:** 03- 032 231 359 371 376 41& 473  
476 672 032 034 04- 041 046 052  
117 123 27& 331 371 376 443 477  
504 540 541 55& 551 567 57& 575  
58& 596 597 600 623 629 69& 723

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1993-038971